



<p>(51) 国際特許分類6 C08F 291/00, 6/00, 2/22, B41M 5/26, C08J 3/03, 3/12, C09D 151/00, D21H 19/42</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO98/34969</b></p> <p>(43) 国際公開日 1998年8月13日(13.08.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00526</p> <p>(22) 国際出願日 1998年2月9日(09.02.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/39833 1997年2月7日(07.02.97) JP 特願平9/39834 1997年2月7日(07.02.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 下川芳春(SHIMOKAWA, Yoshiharu)(JP/JP) 〒220-0074 神奈川県横浜市西区南浅間町29-21 Kanagawa, (JP) 石津 修(ISHIZU, Osamu)(JP/JP) 〒211-0955 神奈川県川崎市幸区南加瀬四丁目29番5号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーボート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: <b>BOWL-SHAPED POLYMER PARTICLES, AQUEOUS DISPERSION OF POLYMER PARTICLES, PROCESSES FOR PRODUCING THESE, AND THERMAL RECORDING MATERIAL</b></p> <p>(54) 発明の名称 お椀型重合体粒子、重合体粒子の水性分散液およびそれらの製造方法、ならびに感熱記録材料</p> <p>(57) Abstract Bowl-shaped polymer particles characterized by having a bowl-like shape which is obtained by partly cutting along a plane a spherical hollow polymer particle having a void in the core, and in which the section perpendicular to the cut plane and passing through the center of the particle has a shape formed by partly cutting a double circle along a straight line, and the lengths H of the perpendiculars from the outer arc of the section to the straight line have a maximum value <math>H_{max}</math> equal to or larger than the radius of the outer circle of the double circle. The bowl-shaped polymer particles have a multilayer structure, and are formed by multistage polymerization in which monomer mixtures are successively used in such a manner that the proportion of a monomer having an acid group decreases gradationally and by treating the resultant polymer with a base. The bowl-shaped polymer particles are useful as a heat-insulating agent, organic pigment, or opacifying agent, and especially as a heat-insulating interlayer to be formed in a thermal recording material.</p> <div data-bbox="727 1234 1383 1684"> </div>		

(57) 要約

芯部にボイドを有する球状中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるお椀型状を有し、その裁断面に垂直で球状中空重合体粒子の中心を通る断面は二重円の一部分を直線で切り取った形状をなし、該断面の外側の円弧から上記直線への垂線の長さHの最大値Hmaxは上記二重円の外側の円の半径と等しいか、より大きいことを特徴とするお椀型重合体粒子。このお椀型重合体粒子は、多層構造を有し、酸性基含有単量体の相対的割合が漸減するような単量体混合物を順次用いた多段重合と重合体の塩基処理によって形成される。このお椀型重合体粒子は、断熱剤、有機顔料、不透明化剤として、特に、感熱記録材料に設ける断熱性中間層として有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FR	フランス	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SD	スーダン
AT	オーストリア	DE	ドイツ	MC	モナコ	TO	トonga
AZ	アゼルバイジャン	EE	エストニア	MD	モルドバ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	EG	エジプト	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バハマ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BE	ベルギー	HN	ホンデュラス	ML	マリ	TA	タリ
BF	ブルキナファソ	NW	ナイジェリア	MR	モーリタニア	TC	タークス・カイコス諸島
BG	ブルガリア	RU	ロシア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	UA	ウクライナ	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
BM	バミューダ	AE	アラブ首長国連邦	NO	ノルウェー	UY	ウルグアイ
BN	ブルネイ	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
BO	ボリビア	JP	日本	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
BR	ブラジル	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
BS	バハマ	KG	キルギス	RR	ロシア連邦		
BT	ブータン	KZ	カザフスタン	RS	セルビア		
BV	バークレー	LA	ラオス	SS	スウェーデン		
BZ	ベリーズ	LC	セント・ルシア	SI	スロベニア		
CA	カナダ	LI	リヒテンシュタイン	SK	スロバキア		
CC	ココス諸島	LU	ルクセンブルク	SL	シエラレオネ		
CD	コンゴ民主共和国	SK	スロバキア				
CF	中央アフリカ共和国	SI	スロベニア				
CG	コンゴ共和国	SV	エルサルバドル				
CH	スイス	TD	チャド				
CI	コートジボワール	TH	タイ				
CK	クック諸島	TL	東ティモール				
CL	チリ	TM	トルクメニスタン				
CM	カメルーン	TN	チュニジア				
CN	中国	TR	トルコ				
CO	コロンビア	TV	ツバル				
CR	コスタリカ	UG	ウガンダ				
CU	キューバ	UZ	ウズベキスタン				
CV	カボベルデ	VE	ベネズエラ				
CY	キプロス	VI	バーミューズ諸島				
CZ	チェコ	VN	ベトナム				
DE	ドイツ	WS	サモア				
DF	デンマーク	WF	フランス領ポリネシア				
DG	ドミニカ	YE	イエメン				
DH	ドミニカ	ZA	南アフリカ				
DI	ドミニカ						
DJ	ジブチ						
DK	デンマーク						
DL	ドミニカ						
DM	ドミニカ						
DN	ドミニカ						
DO	ドミニカ						
DP	ドミニカ						
DQ	ドミニカ						
DR	ドミニカ						
DS	ドミニカ						
DT	ドミニカ						
DU	ドミニカ						
DV	ドミニカ						
DW	ドミニカ						
DX	ドミニカ						
DY	ドミニカ						
DZ	ドミニカ						

お椀型重合体粒子、重合体粒子の水性分散液および  
それらの製造方法、ならびに感熱記録材料

### 技術分野

本発明は、お椀型重合体粒子、乾燥時にお椀型重合体粒子を形成し得る重合体粒子の水性分散液、およびそれらの製造方法に関する。

本発明のお椀型重合体粒子は断熱材、有機顔料、不透明化剤などとして、感熱記録材料中の断熱性中間層形成材料、水系塗料、紙塗被物などへの配合材として用いられる。

### 従来の技術

従来から、中空重合体粒子は、その粒子内部にボイドが存在することによって、それに照射された光を乱反射させ、それによって、該中空重合体粒子が塗布された材料の白色度を向上させ、または不透明化させる効果があることが知られている。

中空重合体粒子としては、その直径が大きい方がより不透明化効果が大きいと期待される。

また、中空重合体粒子以外の特異な形状を有し、不透明化効果を示す重合体粒子としては、特開平5-222108号に、乾燥時に粒子の表層部から内部を結ぶ貫通孔を1個以上有する粒子およびその製造方法が開示されている。この重合体粒子は、塗料、紙塗工に有用な有機顔料として利用できることが開示されている。しかしながら、そこに開示された方法では、実際に得られる粒子の大きさは、せいぜい0.2  $\mu\text{m}$ と小さいため、有機顔料として十分な効果を発揮するものを得るのは容易ではない。

特開平2-164580号公報には、感熱記録材料の支持体と感熱記録層との間に断熱性中間層を設け、この中間層には、プラスチック中空球体をしばませて凹凸表面を形成した多孔性の非球状中空フィラーを含有せしめることが提

案されている。しかしながら、この非球状中空フィラーは、熱応答性の向上には効果を示すものの、支持体と感熱発色層との結着力の点では不十分である。

特開平 5-573 号公報には、支持体と感熱記録層との間に設ける重合体からなる断熱性中間層中に、プラスチック球状または楕円球状中空粒子を含有せしめることが提案されている。この中空粒子は、平均粒径  $2.0 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $3 \sim 10 \mu\text{m}$  を有する発泡状態の微小中空粒子であるが、バラツキの少ない粒径分布がせまく均一なものを調製するのが困難である。

特開平 2-57382 号公報には、支持体と感熱記録層との間に設ける断熱性中間層中に、 $5 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$  の中空重合体微粒子を含有せしめることが提案されている。しかしながら、この中空重合体粒子は、感度向上効果が十分ではなく、また、スティッキングや感熱ヘッドへのカスの付着という問題も惹き起こす。

また、特開平 2-14222 号公報には、扁平面の少なくとも一方に凹部を有している扁平なビニル重合体のエマルジョン粒子が記載されており、さらに、この粒子は塗料、紙コーティング、情報記録紙などへのコーティング剤の添加剤として用いられると記載されている。しかしながら、このような粒子を製造するには、脂肪族炭化水素のような非水溶性有機溶媒の存在下に乳化重合することが必須であり、重合反応後に反応系から有機溶媒を除去することが不可欠である。この扁平状粒子は、その形状が扁平であるために、顔料としての不透明化効果が十分でなく、また、感熱記録紙に使用した場合の断熱効果が十分ではない。

#### 発明の開示

本発明の目的は、優れた断熱効果、白色度向上効果、不透明化効果などを示す特異な形状を有する重合体粒子を提供することにある。

本発明の他の目的は、そのような特異な形状を有する重合体粒子を安定して製造できる製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、熱応答性に優れ、動的感度が高く、印字画素（

ドット)の再現性に優れ、また感熱ヘッドへのカス付着やスティッキングを生じ難い感熱記録材料を提供することにある。

本発明によれば、その一面において、芯部にボイドを有する球状中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるお椀型状を有し、その裁断面に垂直で球状中空重合体粒子の中心を通る断面は二重円の一部分を直線で切り取った形状をなし、該断面の外側の円弧から上記直線への垂線の長さHの最大値 $H_{max}$ は上記二重円の外側の円の半径と等しいか、より大きいことを特徴とするお椀型重合体粒子が提供される。

本発明によれば、他の一面において、乾燥時に上記のお椀型重合体粒子を形成し得る重合体粒子の水性分散液が提供される。

本発明によれば、さらに他の一面において、(1)酸性基含有単量体30～65重量%およびこれと共重合可能な単量体70～35重量%との単量体混合物を共重合することによって核重合体粒子を調製し、

(2)上記該重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体10～35重量%およびこれと共重合可能な単量体90～65重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記核重合体粒子を包囲する芯重合体を形成し(但し、ここで芯重合体粒子中における酸性基含有単量体の含有比率は、核重合体中における酸性基含有単量体の含有比率と等しいか、または、より小さい)、

(3)上記核/芯重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体1～12重量%およびこれと共重合可能な単量体99～88重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記芯重合体粒子を包囲する少なくとも1層の中間層重合体を形成し、

(4)上記芯重合体粒子を包囲する中間層重合体が形成された重合体粒子の存在下に、芳香族ビニル単量体を単独で、または酸性基含有単量体0.5重量%以下およびこれと共重合可能な芳香族ビニル単量体99.5重量%以上とからなる単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記中間層重合体を包囲する外層重合体を形成し、

(5)得られた少なくとも4層構造を有する重合体粒子を含有する水性分散

液に塩基を添加して該分散液のpHを7以上とし、

(6) 次いで、該水性分散液に芳香族ビニル単量体を単独で、または芳香族ビニル単量体90重量%以上およびこれと共重合可能な単量体10重量%以下とからなる単量体混合物を添加して、前記少なくとも4層構造を有する重合体粒子の存在下に、重合することによって外層重合体の周囲に最外層重合体を形成し、次いで、

(7) 得られた重合体分散液を乾燥する、

上記(1)～(7)の工程を含むことを特徴とする上記のお椀型重合体粒子の製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに、他の一面において、上記(1)～(6)の工程を含むことを特徴とする、乾燥時に上記のお椀型重合体粒子を形成し得る重合体粒子の水性分散液の製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに、他の一面において、支持体上に感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該支持体と該記録層との間に、断熱性を有する重合体粒子を含有する中間層が設けられており、該重合体粒子は、芯部にボイドを有する球状中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるお椀型状を有し、その裁断面に垂直で球状中空重合体粒子の中心を通る断面は二重円の一部分を直線で切り取った形状をなし、該断面の外側の円弧から上記直線への垂線の長さHの最大値Hmaxは上記二重円の外側の円の半径と等しいか、より大きいお椀型重合体粒子であることを特徴とする感熱記録材料が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のお椀型重合体粒子の開口面に垂直で球状中空重合体粒子の中心を通る断面を示す。

図2は、実施例1において得られたお椀型重合体粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

発明を実施するための最良の形態

### I. お椀型重合体粒子

本発明のお椀型重合体粒子は、恰かも、芯部にボイド（中空部）を有するほぼ真球状の中空重合体粒子の一部を平面で裁断することによって得られるようなお椀型をしていて、その裁断面に垂直で中空重合体粒子の中心を通る断面は、図1に示すように、二重円の一部分を直線mで切り取ったような形状をしている。図1に示す断面において、外側の円弧上の任意の点から上記直線mへの垂線の長さHの最大値Hmaxは、上記二重円の外側の円pの半径D/2と等しいか、またはより大きい。換言すれば、お椀型重合体粒子の外径は、ほぼ、お椀型粒子形成前の元の球状中空重合体粒子の直径（外径）に等しく、また、お椀型重合体粒子の外形は、元の球状中空重合体粒子の半分（半球）よりは大きく、半球と球状粒子との中間的形状をしている。すなわち、お椀型重合体粒子の外径Dと高さHmaxとの比は1より大きく、2と等しいか、または2より小さい（すなわち、 $1 < D/Hmax \leq 2$ ）。

お椀型重合体粒子の肉厚部は、お椀の開口縁の近辺では、内方に向って若干膨大となっており、お椀型粒子形成前の中空重合体粒子の肉厚の約2倍の厚さを有している。お椀型重合体粒子の肉厚は、開口縁の近辺では、粒子の外径Dの約10～約30%である。また、お椀型重合体粒子の肉厚部は、その内部に元の中空重合体粒子の芯部のボイドに由来する扁平状に潰れたボイド（中空部）を有していてもよく、または、中空部のない密実なものであってもよい。

お椀型重合体粒子の平均最大直径は、一般に、0.3～5μm、好ましくは0.5～3μmである。また、開口部の平均直径（肉厚部を含む外径）の粒子の平均最大直径に対する比率は、一般に25～100%、好ましくは60～95%である。

#### II. お椀型重合体粒子の製造

本発明のお椀型重合体粒子は、通常、その肉厚部が多層重合体構造を有し、次の工程（1）～（7）を含む多段重合法によって製造される。

（1）酸性基含有単量体30～65重量%およびこれと共重合可能な単量体70～35重量%との単量体混合物を共重合することによって核重合体粒子を

調製し、

(2) 上記該重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体 10～35 重量% およびこれと共重合可能な単量体 90～65 重量% との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記核重合体粒子を包囲する芯重合体を形成し（但し、ここで芯重合体粒子中における酸性基含有単量体の含有比率は、核重合体中における酸性基含有単量体の含有比率と等しいか、または、より小さい）、

(3) 上記核／芯重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体 1～12 重量% およびこれと共重合可能な単量体 99～88 重量% との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記芯重合体粒子を包囲する少なくとも 1 層の中間層重合体を形成し、

(4) 上記芯重合体粒子を包囲する中間層重合体が形成された重合体粒子の存在下に、芳香族ビニル単量体を単独で、または酸性基含有単量体 0.5 重量% 以下およびこれと共重合可能な芳香族ビニル単量体 99.5 重量% 以上とからなる単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記中間層重合体を包囲する外層重合体を形成し、

(5) 得られた少なくとも 4 層構造を有する重合体粒子を含有する水性分散液に塩基を添加して該分散液の pH を 7 以上とし、

(6) 次いで、所望により、この分散液の pH を 7 未満としたうえ、この水性分散液に芳香族ビニル単量体を単独で、または芳香族ビニル単量体 90 重量% 以上およびこれと共重合可能な単量体 10 重量% 以下とからなる単量体混合物を添加して、前記少なくとも 4 層構造を有する重合体粒子の存在下に、重合することによって外層重合体の周囲に最外層重合体を形成し、次いで、

(7) 得られた重合体粒子の分散液を乾燥する。

上記の製造方法によれば、お椀型重合体粒子の集合体を得られる。この集合体には、通常、上述の定義を満足する本発明のお椀型重合体粒子以外の形態的特性をもつ重合体粒子が約 20 重量% 以下混在する。

以下に、肉厚部が多層重合体構造を有するお椀型重合体粒子を製造するための上記多段重合方法をより詳しく説明する。



### 核重合体の形成〔工程（１）〕

核重合体は、酸性基含有単量体 30～65 重量％、好ましくは 30～55 重量％およびこれと共重合可能な単量体 70～35 重量％、好ましくは 70～45 重量％との単量体混合物を共重合して得られる。酸性基含有単量体の量が過少であると、塩基処理工程において重合体粒子中に塩基が浸透し難くなり、重合体粒子中にボイドの形成が困難となり、ひいては、お椀型重合体粒子の形成が困難となる。また、その量が過大であると、核重合体が中間層重合体や外層重合体の外側へ移動し易くなり、重合の安定性が損なわれる。

酸性基含有単量体は酸性を示す官能基を有する単量体であって、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチル、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステルなどのカルボキシル基含有単量体、ならびにスチレンスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体などを挙げることができる。これらの酸性基含有単量体は、それぞれ単独で、または２種以上を組み合わせ使用することができる。親水性が強い酸では酸性基が重合体粒子の外側に局在し易く、芯重合体および中間層重合体による核重合体の被覆が困難となったり、お椀型重合体粒子の形成が困難になる。

酸性基含有単量体の中でもモノカルボン酸およびジカルボン酸のモノエステルが好ましく用いられる。これらの中でもメタクリル酸が最も好ましい。

酸性基含有単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ハロゲン化スチレンなどの芳香族ビニル単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、 $N$ -メチロール（メタ）アクリルアミド、 $N$ -ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体；ブ

タジエン、イソブレンなどのジエン系単量体；酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル；塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン；ビニルピリジンなどを挙げることができる。これらの単量体の中でも（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。これらの単量体は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

また、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの架橋性単量体を必要に応じて使用することができる。但し、架橋性単量体を多量に使用するとお椀型重合体粒子形成が困難になるので、その量は安定なボイド形成が維持できる範囲にとどめるべきである。

核重合体を形成する重合方法としては、通常、乳化重合法が採られる。ただし、他の重合法によって得られた重合体を転相法によってラテックスとしてもよい。重合方式としては、回分式、半連続式、連続式などのいずれの方式を採用してもよい。重合温度も、低温、高温のいずれでもよい。重合圧力、重合時間も格別限定されることなく、公知の条件が採られる。また、重合用副資材としては、公知のもの、例えば、各種乳化剤、重合開始剤、キレート剤、電解質、分子量調整剤、界面活性剤などの各種添加剤を使用することができる。また、核重合体の形成はシードを用いて重合を行うことが望ましい。シードを使用すれば生成する重合体粒子の径を制御することが容易となる。シードの組成は格別限定されない。重合反応における単量体の転化率は通常90重量%以上、好ましくは97重量%以上であり、生成する共重合体の組成は使用した単量体混合物の組成とほぼ同じである。

#### 芯重合体の形成〔工程（2）〕

芯重合体は、核重合体の存在下に酸性基含有単量体10～35重量%、好ましくは15～35重量%およびこれと共重合可能な単量体90～65重量%、好ましくは85～65重量%とを共重合して得られる。但し、ここで芯重合体粒子中における酸性基含有単量体の含有比率は、核重合体中における酸性基含有単量体の含有比率と等しいかまたはより小とする。酸性基含有単量体の量が

過小であると、塩基処理工程において重合体粒子中に塩基が浸透し難くなり、お椀型重合体粒子の形成が困難となる。また、その量が過大であると、芯重合体が中間層重合体や外層重合体の外側へ移動し易くなり、重合の安定性が損われ、またお椀型粒子が形成困難となる。

酸性基含有単量体およびこれと共重合可能な単量体としては、核重合体の生成に用いられる単量体として例示したものの中から選ぶことができ、これらはそれぞれ単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

必要により、少量の架橋性単量体を用いることができる。また、重合方法としては、核重合体の場合と同様に、通常、乳化重合法が採られる。また、重合方式、重合条件、重合用副資材についても同様に公知のものが採られる。

核重合体と芯重合体との重量比率は、芯重合体100重量部に対して、核重合体が1～25重量部、好ましくは3～20重量部となるように、芯重合体形成用単量体混合物を使用する。この重量比率が大きすぎると、お椀型粒子が形成されない。少なすぎると重合安定性が悪くなる。

芯層まで形成した重合体粒子の粒径は、好ましくは150～500nm、さらに好ましくは200～400nmである。これより小さいとお椀型粒子とならず、大きいと重合安定性が悪い。

#### 中間層重合体の形成〔工程（3）〕

中間層重合体は芯層まで形成された重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体1～12重量%、好ましくは2～10重量%、さらに好ましくは3～9重量%およびこれと共重合可能な単量体99～88重量%、好ましくは98～90重量%、さらに好ましくは97～91重量%からなる単量体混合物を共重合することにより形成される。酸性基含有単量体の量が過少であると、塩基の浸透が困難となり、お椀型粒子とならない。その量が過大であると重合の安定性が損なわれる。芯層重合体と中間層重合体との重量比率は、通常5/95～60/40、好ましくは10/90～50/50である。この重量比率が大きすぎると（芯重合体が多いと）、お椀型粒子になりにくい。

酸性基含有単量体およびこれと共重合可能な単量体としては、核重合体の生

成に用いられる単量体として例示したものの中から選ぶことができ、これらはそれぞれ単独でまたは2種以上を組合せていることができる。

必要により、少量の架橋性単量体を用いることができる。また、重合方法としては、核重合体の場合と同様に、通常、乳化重合法が採られる。重合方式、重合条件、重合用副資材についても同様に公知のものが採られる。

中間層まで形成した重合体粒子の粒径は、好ましくは300～900nm、さらに好ましくは350～800nmである。粒径がこれより小さいと、不透明化効果や断熱効果が十分でなく、これより大きいと重合安定性に問題が生じる。

また、芯層まで形成した重合体と中間層まで形成した重合体との重量比率（芯層までの重合体／中間層までの重合体）は通常0.05以上、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.17以上である。この重量比率が大きいほど、お椀型粒子になりやすい。

#### 外層重合体の形成〔工程（4）〕

外層重合体は、中間層重合体まで形成された重合体粒子の外周に形成され、この核／芯／中間層重合体粒子を実質的に包み込むものである。外層重合体は、中間層重合体まで形成された重合体粒子の存在下に、芳香族ビニル単量体を単独で、または芳香族ビニル単量体99.5重量％以上および酸性基含有単量体0.5重量％以下とからなる単量体混合物を重合することによって形成される。

外層重合体の形成に用いる単量体は、芳香族ビニル単量体のみであるか、または芳香族ビニル単量体を99.5重量％以上含む単量体混合物であるが、芳香族ビニル単量体のみであることが望ましい。芳香族ビニル単量体の量が99.5重量％未満であると、不透明化効果や断熱効果に乏しい粒子となる。

芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレンおよびハロゲン化スチレンなどが挙げられる。これらの中でもスチレンが最も好ましい。

芳香族ビニル単量体と共重合される酸性基含有単量体としては、核重合体形成用単量体として例示した酸性基含有単量体の中から選ばれた単量体を用いる

ことができる。酸性基含有単量体の量が0.5重量%を超えるとお椀型粒子の生成が困難となる。

中間層まで形成した重合体と外層まで形成した重合体との重量比率（中間層までの重合体／外層までの重合体）は0.4以上、0.6以下であることが好ましい。これ未満では、お椀型粒子になり難い。

芯層まで形成した重合体粒子と外層まで形成した重合体粒子との重量比率（芯層までの重合体／外層までの重合体）は、通常0.02以上、好ましくは0.04以上、さらに好ましくは0.07以上である。この重量比率が大きいほど重合体粒子がお椀型になり易い。逆に、この比率が過小であると、重合時または塩基処理時に芯重合体が外層重合体の外側に移動して、塩基処理時に粒子中にボイドが形成され難く、ひいてはお椀型粒子の形成が困難となる。

外層重合体を形成するための重合方法としては、核重合体、芯重合体および中間層重合体の場合と同様に、通常、乳化重合法が採用され、また、重合方式、重合条件、重合用副資材についても同様に公知のものが採られる。

#### 塩基処理〔工程（5）〕

核重合体、芯重合体、中間層重合体および外層重合体からなる少なくとも4層構造を有する重合体粒子を含有するラテックスなどの水性分散液に塩基を添加して水性分散液のpHを7以上とすることによって、重合体粒子内に少なくとも一つのボイド（中空部）が形成される（ただしボイドは水性分散液を形成する水性媒体で充填している）。

使用される塩基の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属（重）炭酸塩；炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムなどの（重）炭酸アンモニウム塩；などを挙げることができる。これらの中でも、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。使用する塩基の量は、前記重合体粒子中の酸性基の少なくとも一部を中和して、重合体粒子を含有する水性分散液のpHを7以上とする量である。

塩基を水性分散液に添加して、重合体粒子内部の酸性基を中和するためには、塩基が重合体粒子内部に拡散する時間が必要であり、従って、塩基を添加した後、時間をかけて攪拌を十分に行うことが望ましい。塩基処理における処理温度は、重合体粒子を十分に軟化させうる温度以上が好ましい。塩基添加後の処理時間は、通常15分～120分程度である。

塩基の添加により水性分散液の安定性が低下することがあるが、これを防ぐために、塩基を添加する前に、アニオン界面活性剤や非イオン界面活性剤を単独または併用して添加してもよい。

特開平3-26724号公報に開示されている中空重合体粒子の製造方法においては、塩基処理工程における有機溶剤の存在を教示しているが、本発明においてはむしろ有機溶剤を使用しないほうが好ましい。塩基処理工程において、有機溶剤、特に非重合性の脂肪族炭化水素などを存在させると、最終的に得られる粒子の形状がお椀型ではなく、扁平なものになってしまう。

塩基処理工程において、重合性単量体を存在させてもよい。重合性単量体としては、通常、酸性基を含まない単量体を使用する。重合性単量体は、前記重合体粒子を製造する際に仕込んだ全単量体混合物100重量部に対して、通常1～20重量部、好ましくは2～10重量部の範囲で使用する。

#### 酸処理〔工程（5'）〕

塩基処理した重合体ラテックスを、所望ならば、酸で処理してラテックスのpHを7未満にすることができる。酸で処理することによって粒子径、ポイド径を大きくすることができる。

任意工程である酸処理に使用される酸は、特に限定されず、その具体例としては、塩酸、硫酸などの鉱酸；酢酸、マロン酸などの有機酸を挙げることができる。酸処理工程において、酸として酸性基含有単量体を使用することができる。酸として酸性基含有単量体を使用する場合には、核重合体、芯重合体、中間層重合体および外層重合体の合成に使用した単量体合計100重量部に対して、通常0.01～40重量部、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.2～10重量部の範囲で使用する。

また、酸処理工程において、酸性基含有単量体と共に、これと共重合可能な単量体を共存させてもよい。酸性基含有単量体と共重合可能な単量体を使用する場合には、酸性基含有単量体は、最外層用単量体合計 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.5 ~ 10 重量部の範囲で使用する。酸性基含有単量体および共重合可能な単量体の具体例としては芯重合体について例示したものと同様な単量体が挙げられる。

酸処理工程における処理温度、処理時間などは、塩基処理の条件とほぼ同様である。酸の添加により水性分散液の安定性が低下することがあるが、これを防ぐために、酸を添加する前に、アニオン界面活性剤や非イオン界面活性剤を単独または併用して添加してもよい。

#### 最外層重合体の形成 [工程 (6)]

塩基処理の後、またはさらに酸処理を行った後、所望により、重合体粒子の存在下に芳香族ビニル単量体を単独でまたは芳香族ビニル単量体 90 重量%以上およびこれと共重合可能な単量体 10 重量%以下とからなる単量体混合物を重合することによって外層重合体の外周に最外層重合体を形成することができる。芳香族ビニル単量体またはそれを主成分とする単量体混合物を重合することによってガラス転移温度 ( $T_g$ ) の高い最外層重合体が形成され、得られる中空重合体粒子の不透明化効果や断熱効果が向上するとともに、粒子同士の融着も防止される。最外層重合体形成用単量体は、前述のように、塩基処理工程において重合体粒子中への塩基の拡散を促進するために、塩基処理する重合体の水性分散液中に添加することができる。また、芳香族ビニル単量体に併用する共重合可能な単量体として、酸性基含有単量体を用いることが好ましい。この酸性基含有単量体は、前記酸処理工程で説明したように酸処理を目的として重合体の水性分散液に添加することができる。芳香族ビニル単量体に酸性基含有単量体を併用すると、中空重合体粒子の空隙率が向上し、お椀型になりやすいので好ましい。

最外層重合体形成用単量体混合物中の芳香族ビニル単量体の量が 90 重量%未満であると不透明化効果および断熱効果が不十分となり、粒子同士の融着も

起り易くなる。

外層重合体まで形成した重合体粒子と最外層重合体との重量比（外層重合体までの重合体／最外層重合体）は、通常100／10～50／100、好ましくは100／25～100／100である。

所望ならば、最外層重合体形成用単量体混合物の一部として、少割合の架橋性単量体を用いることができる。

最外層重合体を形成するための重合方法としては、他の層の場合と同様に、通常、乳化重合法が採用され、また、重合方式、重合条件、重合用副資材についても同様に公知のものが採用される。

#### 乾燥〔工程（7）〕

最外層まで形成すると、少くとも一つのボイドを有する中空重合体粒子が形成される。ただし、重合終了段階では重合体粒子中のボイドは水性液で充満している。この中空重合体粒子の水性分散液を乾燥することによって、お椀型形状を有する重合体粒子を得ることができる。

乾燥の進行に伴い、内部の水が揮散するとともに、中空重合体粒子の外殻が内側に折返されるように陥没して粒子全体がお椀型形状になると考えられる。すなわち、乾燥の進行に伴い、陥没の度合いが増し、中空部分が次第に小さくなり、最終的には、中空部分の小さい、または中空部分のないお椀型重合体粒子となる。乾燥は、水性分散液（ラテックス）をスプレー乾燥などの方法によって直接乾燥するか、あるいは通常のラテックス凝固法に従って凝固して中空重合体粒子を分離した後、常法に従って乾燥する。比較的急速に乾燥することによって中空部分のない密実なお椀型重合体粒子を得ることができる。スプレー乾燥によれば、直接、中空部分のない密実なお椀型粒子を得ることができる。

#### III. お椀型重合体粒子の用途、感熱記録材料

本発明のお椀型重合体粒子は、断熱材、有機顔料、不透明化剤などとして、感熱記録材料中の断熱性中間層形成材料、水系塗料、紙塗被物などへの配合材として用いられる。



代表的な用途の一例は、支持体上に感熱記録層を設けた感熱記録材料において、支持体と感熱記録層との中間に設ける断熱性中間層の形成材料として用いることである。すなわち、そのような感熱記録材料は、支持体、本発明のお椀型重合体粒子を含む断熱性中間層、および感熱記録層を含んで構成される。

支持体は、一般に、紙、合成紙、不織布、プラスチックフィルムもしくはシートなどのシート状物から構成されるが、その形態は必ずしもシート状物に限定されるものではない。

支持体上に、本発明のお椀型重合体粒子を含有する断熱性中間層を形成するには、お椀型重合体粒子をバインダーとともに水に分散し、この分散液を支持体表面に塗布し、乾燥する。塗布方法は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従うことができ、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビルブレードコーター、ロールコーターなどコーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が使用される。

バインダーとしては、例えば、部分ケン化または完全ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、デンプンおよびその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼインなどの水溶性高分子、ならびに、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル系重合体などのラテックスや塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル／アクリル酸共重合体、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂などのエ

マルジョンなどの高分子水性エマルジョンが挙げられる。

中間層形成用塗液中のお椀型重合体粒子およびバインダーの量は、それぞれ、両者の固形分合計重量に基づき、5～95重量%、好ましくは60～85重量%、および95～5重量%、好ましくは40～15重量%である。支持体表面への塗液の適用量は、お椀型重合体粒子の量として1～30 g/m<sup>2</sup>、好ましくは3～20 g/m<sup>2</sup>である。

中間層形成用塗液中には、お椀型重合体粒子およびバインダーとともに、必要に応じて、感熱記録材料に用いられる補助添加成分、例えば、充填剤、分散剤、消泡剤、蛍光染料、着色染料、無機顔料、有機顔料、ワックスなどの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系などの紫外線吸収剤、増感剤、導電性物質などを配合することができる。

また、必要に応じて、お椀型重合体粒子を含有する中間層に加えて、顔料、その他の補助成分とバインダーを含有する付加層を中間層とを支持体との間および/または中間層と感熱記録層との間に形成することもできる。

顔料としては公知の無機顔料および有機顔料が使用できる。無機顔料としては、アルミナ、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。有機顔料としては尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、アミノ樹脂フィラーなどが挙げられる。これらのうち、特に吸油量が30～200 cc/100 g程度のものが好ましく用いられる。

中間層の上に感熱記録層が形成されるが、必要に応じて、中間層形成後カレンダー処理を行い表面を平滑にしたうえ、感熱記録層形成用塗液を適用することができる。

感熱記録層は発色剤と顕色剤との組合せを含有する。発色剤と顕色剤の組合せは特に限定されるものではなく、熱によって両者が接触して呈色反応を起こすような組合せなら何れも使用可能であり、例えば無色ないし淡色の塩基性染料と無機または有機の酸性物質とからなるロイコ染料型発色材料、ステアリン

酸第2鉄などの高級脂肪酸金属塩と没食子酸ステアリルからなるキレート型発色材料、イミノ化合物とイソシアナート化合物とからなる顔料型発色剤、ジアゾニウム化合物、カプラーおよび塩基性物質の組合せなどが挙げられる。

発色剤と顕色剤との組合せの中でも、塩基性無色ないし淡色染料と酸性物質からなるロイコ染料型発色材料が好ましい。

塩基性無色ないし淡色染料の具体例としては、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドなどのトリフェニルメタン系ロイコ染料；3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-N-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-クロルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-フルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]-フルオラン、3-n-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニ

リノフルオラン、2-(4-オキソヘキシル)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(4-オキソヘキシル)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(4-オキソヘキシル)-3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-クロル-3-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-メトキシ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-クロロ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ニトロ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-アミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-フェニル-6-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、2-ヒドロキシ-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、3-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオランおよび3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジブチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオランなどのフルオラン系ロイコ染料；3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]および3, 6, 6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]などのフルオレン系ロイコ染料；3, 3'-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラブプロモフタリド、3, 3'-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3'-ビス-[1, 1'-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラブプロモフタリドおよび3, 3'-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-メトキシフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラブプロモフタリドなどのフルオレン系ロイコ染料。

ル) - 1 - (4-ピロリジノフェニル) エチレン - 2 - イル] - 4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリドなどのジビニル系ロイコ染料; ならびに 1, 1-ビス - [2', 2', 2'', 2''-テトラキス - (p-ジメチルアミノフェニル) - エテニル] - 2, 2-ジニトリルエタン、1, 1-ビス - [2', 2', 2'', 2''-テトラキス - (p-ジメチルアミノフェニル) - エテニル] - 2 -  $\beta$ -ナフトイルエタン、1, 1-ビス - [2', 2', 2'', 2''-テトラキス - (p-ジメチルアミノフェニル) - エテニル] - 2, 2-ジアセチルエタン、ビス - [2, 2, 2', 2'-テトラキス (p-ジメチルアミノフェニル) - エテニル] - メチルマロン酸ジメチルエステルなどが挙げられる。

これらの染料は、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

上記のようなロイコ染料と組合せる顕色剤としては、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール (別名ビスフェノールA)、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、p, p' - (1-メチル-ノルマルヘキシリデン) ジフェノールおよび 1, 7-ジ (ヒドロキシフェニルチオ) - 3, 5-ジオキサヘプタンなどのビスフェノールA類; 4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチルおよび 4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジルなどの 4-ヒドロキシ安息香酸エステル類; 4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジイソプロピル、4-ヒドロキシフタル酸ジベンジルおよび 4-ヒドロキシフタル酸ジヘキシルなどの 4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類; フタル酸モノベンジルエステル、フタル酸モノシクロヘキシルエステル、フタル酸モノフェニルエステル、フタル酸モノメチルフェニルエステル、フタル酸モノエチルフェニルエステル、フタル酸モノプロピルベンジルエステル、フタル酸モノハロゲンベンジルエステルおよびフタル酸モノエトキシベンジルエステルなどのフタル酸モノエステル類; ビス - (4-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル) スルフィド、ビス - (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) スルフィド、ビス - (4-ヒドロキシ-2-メチル-5-エ

チルフェニル) スルフィド、ビスー (4-ヒドロキシ-2-メチル-5-イソプロピルフェニル) スルフィド、ビスー (4-ヒドロキシ-2, 3-ジメチルフェニル) スルフィド、ビスー (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) スルフィド、ビスー (4-ヒドロキシ-2, 5-ジイソプロピルフェニル) スルフィド、ビスー (4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル) スルフィド、ビスー (2, 4, 5-トリヒドロキシフェニル) スルフィド、ビスー (4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル) スルフィド、ビスー (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) スルフィド、ビスー (4, 5-ジヒドロキシ-2-tert-ブチルフェニル) スルフィド、ビスー (4-ヒドロキシ-2, 5-ジフェニルフェニル) スルフィドおよびビスー (4-ヒドロキシ-2-tert-オクチル-5-メチルフェニル) スルフィドなどのビスー (ヒドロキシフェニル) スルフィド類; 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-プロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブチルオキシジフェニルスルホンおよび4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホンなどの4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類; 4-ヒドロキシフェニルベンゼンスルホナート、4-ヒドロキシフェニル-p-トリルスルホナート、4-ヒドロキシフェニルメチレンスルホナート、4-ヒドロキシフェニル-p-クロルベンゼンスルホナート、4-ヒドロキシフェニル-p-tert-ブチルベンゼンスルホナート、4-ヒドロキシフェニル-p-イソプロポキシベンゼンスルホナート、4-ヒドロキシフェニル-1'-ナフタリンスルホナートおよび4-ヒドロキシフェニル-2'-ナフタリンスルホナートなどの4-ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類; 1, 3-ジ [2- (4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル] -ベンゼン、1, 3-ジ [2- (4-ヒドロキシ-3-アルキルフェニル)-2-プロピル] -ベンゼン、1, 3-ジ [2- (2, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロピル] -ベンゼンおよび1, 3-ジ [2- (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2-プロピル] -ベンゼンなどの1, 3-ジ [2- (ヒドロキシフェニル)-2-プロピル] -ベンゼン類; 1, 3

ージヒドロキシー6 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)ーベンゼンなどのレゾルシノール類; 4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ベンジル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸メチル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エチル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸プロピル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ブチル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸イソプロピル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸 *tert*-ブチル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ヘキシル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸オクチル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ノニル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸シクロヘキシル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸  $\beta$ -フェネチル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸フェニル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸  $\alpha$ -ナフチル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸  $\beta$ -ナフチルおよび4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸 *sec*-ブチルなどの4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル類; ビスー(3-1-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホン、ビスー(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスー(3-プロピル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスー(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスー(2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスー(2-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスー(3-クロル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスー(2, 3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスー(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスー(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシフェニル-2'-エチル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-2'-イソプロピル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-3'-イソプロピル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-3'-*sec*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、3-クロル-4-ヒドロキシフェニル-3'-イソプロピル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル-4'-ヒドロキ

シフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-アミノフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-クロル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-イソプロピル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-クロル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-イソプロピル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-2'-メチル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4, 4'-スルホニルジフェノール、2, 4'-スルホニルジフェノール、3, 3'-ジクロル-4, 4'-スルホニルジフェノール、3, 3'-ジブromo-4, 4'-スルホニルジフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラブromo-4, 4'-スルホニルジフェノール、および3, 3'-ジアミノ-4, 4'-スルホニルジフェノールなどのビスフェノールスルホン類；ならびに、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、p-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ノボラック型フェノール樹脂、4-ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルアセテートおよびp-ベンジルフェノールなどが例示される。

発色性塩基性染料と顔色剤の重量比率は、前者1部に対し後者1～8部の範囲である。

感熱記録層を形成するための塗液にはバインダーが配合されるが、その量は塗液の全固形分重量に基づき通常5～40重量%、好ましくは10～25重量%程度である。バインダーとしては中間層用バインダーの場合と同様に水溶性高分子または高分子水性エマルジョンが用いられ、その具体例としては、中間



層用バインダーとして例示のものと同様なものが挙げられる。

さらに、本発明の効果を阻害しない範囲で、感熱記録層に公知の増感剤を含有せしめることができる。増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどの脂肪酸アミド、エチレンビスアミド、モンタン系ワックス、ポリエチレンワックス、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、p-ベンジルビフェニル、フェニル $\alpha$ -ナフチルカーボネート、1,4-ジエトキシナフタリン、1-ヒドロキシ-2-ナフエト酸フェニルエステル、1,2-ジ-(3-メチルフェノキシ)エタン、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、 $\beta$ -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニルp-トリルエーテル、o-キシレリン-ビス-(フェニルエーテル)、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニルなどを例示することができる。これらの増感剤は単独で、または2種以上混合して使用することができる。

また、感熱記録層には、p-ニトロ安息香酸金属塩、フタル酸モノベンジルエステル金属塩のような安定剤、および顔料や充填剤を配合することもできる。顔料および充填剤としては、中間層に配合する顔料として例示したものと同様なものが挙げられる。さらに、脂肪酸金属塩などの離型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系などの紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤なども配合できる。

感熱記録層形成用塗液の塗布も、中間層形成用塗液の場合と同様公知方法に従って行うことができる。

なお、保存性を高める目的で感熱記録層上に顔料を含有する高分子物質からなるオーバーコート層を設けたり、支持体に高分子物質からなるバックコート層を設けることもできる。

次に、以下の実施例により、本発明のお椀型重合体粒子およびその感熱記録材料としての応用について具体的に説明する。

なお、以下の実施例において部および%は、いずれも重量基準である。また、ラテックスの量は固形分換算重量で示した。

**実施例 1** （お椀型粒子の製造例 1）

メチルメタクリレート（MMA）60%、ブチルアクリレート（BA）5%およびメタクリル酸（MAA）35%からなる、核重合体形成用の単量体混合物（a）1部、乳化剤（DBS）0.005部およびイオン交換水0.8部を攪拌下に混合してエマルジョン（イ）を調製した。

別に、MMA 70%、BA 10%およびMAA 20%からなる、芯重合体形成用単量体混合物（b）10部、乳化剤（DBS）0.05部およびイオン交換水8部を攪拌下に混合してエマルジョン（ロ）を調製した。

また、MMA 78%、BA 16%およびMAA 6%からなる、中間層重合体形成用の単量体（c）25部、乳化剤（DBS）0.1部およびイオン交換水35部を攪拌下に混合してエマルジョン（ハ）を調製した。

さらに、スチレン（ST）36.9部、乳化剤（DBS）0.3部およびイオン交換水16部を攪拌下に混合して外層重合体形成用のエマルジョン（ニ）を調製した。

また、ST 96.9%およびMAA 3.1%からなる、最外層重合体形成用の単量体混合物（d）38.1部、乳化剤（DBS）0.3部およびイオン交換水16部を攪拌下に混合してエマルジョン（ホ）を調製した。

攪拌装置、還流冷却管、温度計、分液ロートを取り付けた反応器に、イオン交換水2.8部、粒子径35nm、固形分濃度12%のアクリルシード系ラテックス0.04部（固形分換算）を仕込み、80℃まで昇温した。次いで、過硫酸カリウム（KPS）3%水溶液0.17部を分液ロートより添加し、エマルジョン（イ）を4時間かけて連続的に添加し、その後さらに1時間重合して核重合体エマルジョンを得た。単量体混合物（イ）の重合転化率は99%であった。

次いで、イオン交換水28部、KPS 3%水溶液1.7部を添加した後、エマルジョン（ロ）を上記反応器に3時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに2時間重合して芯層重合体を形成した。単量体混合物（ロ）の重合転化率は99%であった。

次いで、イオン交換水を240部、KPS3%水溶液6.7部を添加した後、エマルジョン（ハ）を上記反応器に4時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに2時間重合して中間層重合体を形成した。単量体混合物（ハ）の重合転化率は99%であった。

さらに、85℃に昇温し、KPS3%水溶液6.7部を添加した後、エマルジョン（ニ）を上記反応器に1.5時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに1時間重合して外層重合体を形成した。単量体混合物（ニ）の重合転化率は99%であった。

上記で得た重合体粒子を含有するラテックスに、水酸化ナトリウム10%水溶液9部を分液ロートから滴下し、その後30分、85℃に加熱を続けて塩基処理を行った。この段階でラテックスの一部を採取し、室温でラテックスのpHを測定したところ、8.7であった。

次に、KPS3%水溶液10部を添加し、次いでエマルジョン（ホ）を上記反応器に1.5時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに2時間重合して最外層重合体が形成された重合体粒子を含有するラテックスを得た。単量体混合物（ホ）の重合転化率は99%であった。

次に、上記重合体粒子を含有するラテックスを入り口温度160℃のスプレー乾燥乾燥機で乾燥して（出口温度は60℃であった。）、重合体粒子を得た。

得られた重合体粒子の走査型電子顕微鏡写真（SEM）を図2に示す。SEMにより、得られた重合体粒子の形状を観察したところ、平均最大直径890nmの球状粒子の一部が凹面部を形成しているお椀型粒子であり、凹面部の開口部の平均直径は690nmであった。

#### 実施例2 （お椀型重合体粒子の製造例2）

アクリル系シードラテックスの使用量を0.0048部とし、核重合体形成用単量体混合物（a）の使用量を0.12部とし、芯用重合体形成用単量体混合物の（b）の組成をMMA60%、BA10%およびMAA30%、使用量を3部とした他は、実施例1と同様にして、重合体粒子を製造した。生成物は平均最大直径1390nmの球状粒子の一部が凹面部を形成しているお椀型粒

子であり、凹面開口部の平均直径は1100nmであった。

### 実施例3（感熱記録材料の調製および評価）

以下の配合からなる配合物を攪拌分散して、中間層塗液〔A液〕を調製した。

#### 〔A液〕

実施例1で調製したお椀型重合体粒子（A）	100部
スチレン／ブタジエン共重合体ラテックス（固形分48％）	11部
10％ポリビニルアルコール水溶液	5部
水	150部

次に〔A液〕を坪量50g/m<sup>2</sup>の上質紙に、乾燥後の塗布量が8g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して中間層形成紙を得た。

また、次の配合からなる各混合物を、それぞれ、平均粒径が1μm以下となるようにサンドグラインダーで粉碎分散して、〔B液〕、〔C液〕および〔D液〕を調製した。

#### 〔B液〕（顕色剤分散液）

4, 4'-イソプロピリデンジフェノール	6.0部
10％ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

#### 〔C液〕（染料分散液）

3-N-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	2.0部
10％ポリビニルアルコール水溶液	4.6部
水	2.6部

#### 〔D液〕（増感剤分散液）

4-ビフェニル-p-トリルエーテル	4.0部
10％ポリビニルアルコール水溶液	5.0部
水	3.0部

次に、上記〔B液〕、〔C液〕および〔D液〕をカオリンクレー分散液とともに下記の割合で混合して、塗工液を調製した。

B 液	3 6 . 0 部
C 液	9 . 2 部
D 液	1 2 . 0 部
カオリンクレー（5 0 %分散液）	1 2 . 0 部

上記塗工液を、上記中間層形成紙上に、乾燥後の塗布量が6.0 g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥し、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が700～800秒になるように処理し、感熱記録シートを作成した。

上記感熱記録シートについて、下記の試験方法により、動的発色感度、ドット再現性および熱ヘッドへのカス付着性を評価した。

（動的発色感度）

松下電送社製感熱ファクシミリUF-1000Bを用いて、電圧14.7V、抵抗値360Ω、パルス幅0.82ms、印加エネルギー0.37mJ/ドットで記録した画像濃度を、マクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定した。

（ドット再現性）

上記と同様にして動的記録した画像の印字ドットの形状を目視により観察した。

A 良好

B やや不良

（カス付着性）

松下電送社製感熱ファクシミリUF-60コピーモード、縦縞原稿（B4）20枚を記録し、感熱ヘッドに付着したカスの量を目視により観察した。

A 非常に良好

B 良好

C やや不良

これらの評価結果を、表2に示す。

実施例4、比較例1～5

お椀型重合体粒子のラテックス（A）に代えて表1に示す各重合体粒子を使

用した他は、参考例と同様の評価を行った。結果を併せて表 2 に示す。

表 1

実験番号	粒 子
参 考 例 2	実施例 2 で調製したお椀型重合体粒子のラテックス (B)
比較参考例 1	スチレン／アクリレート共重合体樹脂状中空粒子 (平均粒径約 0.5 $\mu\text{m}$ 、粒子中空率 55%、日本ゼオン社製)
比較参考例 2	スチレン／アクリレート共重合体樹脂非球状中空微粒子 (平均粒径約 1.5 $\mu\text{m}$ 、粒子中空率 18%)
比較参考例 3	ポリ塩化ビニリデン樹脂球状中空微粒子 (平均粒径約 8 $\mu\text{m}$ 、商品名マイクロスフェア F-30 ガス抜き体 松本油脂製薬社製)
比較参考例 4	アルミノシリケート系球状中空微粒子 (平均粒径約 20 $\mu\text{m}$ 、商品名ファイライト、日本ファイライト社製)
比較参考例 5	特開平 2-14222 号明細書の実施例 1 に記載される方法に従って作成した扁平状重合体粒子

表 2

実験番号	動的発色濃度	ドット再現性	カス付着性
参 考 例 1	1.08	A	A
参 考 例 2	1.13	A	A
比較参考例 1	0.91	B	B
比較参考例 2	0.89	B	B
比較参考例 3	0.84	B	C
比較参考例 4	0.83	B	C
比較参考例 5	0.88	B	C

### 産業上の利用可能性

本発明のお椀型重合体粒子は断熱材、有機顔料、不透明化剤などとして良好な特性を有している。従って、感熱記録材料中の断熱コーティング層形成材、水系塗料、紙塗被物などへの配合剤として有用である。

特に、感熱記録材料の感熱記録層と支持体との間に形成されたお椀型重合体粒子を含有する中間層は良好な断熱作用を示すため、熱ヘッドなどの熱エネルギーの利用度が向上し、感熱記録層の発色感度が高まる。また、中間層中のお椀型重合体粒子は適度の弾力性をもつので印字画素（ドット）の再現性が向上する。さらに、この感熱記録材料は感熱ヘッドへのカス付着やスティッキングを生じ難い。

## 請求の範囲

1. 芯部にボイドを有する球状中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるお椀型状を有し、その裁断面に垂直で球状中空重合体粒子の中心を通る断面は二重円の一部分を直線で切り取った形状をなし、該断面の外側の円弧から上記直線への垂線の長さHの最大値Hmaxは上記二重円の外側の円の半径と等しいか、より大きいことを特徴とするお椀型重合体粒子。

2. お椀型重合体粒子の平均最大直径が0.3～5μmである請求の範囲第1項記載のお椀型重合体粒子。

3. お椀型重合体粒子の開口部の平均直径（外径）の粒子の平均最大直径に対する比率が25～100%である請求の範囲第1項または第2項記載のお椀型重合体粒子。

4. お椀型重合体粒子の開口縁部の肉厚が粒子の平均最大直径の10～30%である請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子。

5. 下記（1）～（7）の工程を含むことを特徴とするお椀型重合体粒子の製造方法：

（1）酸性基含有単量体30～65重量%およびこれと共重合可能な単量体70～35重量%との単量体混合物を共重合することによって核重合体粒子を調製し、

（2）上記核重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体10～35重量%およびこれと共重合可能な単量体90～65重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記核重合体粒子を包囲する芯重合体を形成し（但し、ここで芯重合体粒子中における酸性基含有単量体の含有比率は、核重合体中における酸性基含有単量体の含有比率と等しいか、または、より小さい）、

（3）上記核／芯重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体1～12重量%およびこれと共重合可能な単量体99～88重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記芯重合体粒子を包囲する少なくとも1層の中間層重合体を形成し、



(4) 上記芯重合体粒子を包囲する中間層重合体が形成された重合体粒子の存在下に、芳香族ビニル単量体を単独で、または酸性基含有単量体0.5重量%以下およびこれと共重合可能な芳香族ビニル単量体99.5重量%以上とからなる単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記中間層重合体を包囲する外層重合体を形成し、

(5) 得られた少なくとも4層構造を有する重合体粒子を含有する水性分散液に塩基を添加して該分散液のpHを7以上とし、

(6) 次いで、該水性分散液に芳香族ビニル単量体または芳香族ビニル単量体90重量%以上およびこれと共重合可能な単量体10重量%以下とからなる単量体混合物を添加して、前記少なくとも4層構造を有する重合体粒子の存在下に、重合することによって外層重合体の周囲に最外層重合体を形成し、次いで、

(7) 得られた重合体分散液を乾燥する。

6. 工程(1)において、酸性基含有単量体30～55重量%およびこれと共重合可能な単量体70～45重量%とを共重合することによって核重合体粒子を調製する請求の範囲第5項記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

7. 工程(2)において、核重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体15～35重量%およびこれと共重合可能な単量体85～65重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記核重合体粒子を包囲する芯重合体を形成する請求の範囲第5項または第6項記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

8. 工程(2)において、核重合体と芯重合体との重量比率が、芯重合体100重量部に対して、核重合体が1～25重量部となるように芯重合体形成用単量体混合物を使用する請求の範囲第5項ないし第7項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

9. 工程(2)において、芯層まで形成後の粒径が150～500nmである重合体粒子を生成せしめる請求の範囲第5項ないし第8項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

10. 工程(3)において、上記核／芯重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体2～10重量%およびこれと共重合可能な単量体98～90重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記芯重合体粒子を包囲する少なくとも1層の中間層重合体を形成する請求の範囲第5項ないし第9項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

11. 工程(3)において、芯層重合体と中間層重合体との重量比率が、5/95～60/40となるように中間層形成用単量体混合物を使用する請求の範囲第5項ないし第10項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

12. 工程(3)において、中間層まで形成後の粒径が300～900nmであり、かつ芯層まで形成した重合体と中間層まで形成した重合体との重量比率(芯層までの重合体／中間層までの重合体)が0.05以上である重合体粒子を生成せしめる請求の範囲第5項ないし第11項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

13. 工程(4)において、中間層まで形成した重合体と外層まで形成した重合体との重量比率(中間層までの重合体／外層までの重合体)が0.4以上、0.6以下であり、かつ、芯層まで形成した重合体粒子と外層まで形成した重合体粒子との重量比率(芯層までの重合体／外層までの重合体)が0.02以上となるように外層形成用単量体を使用する請求の範囲第5項ないし第12項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

14. 工程(5)において、核重合体、芯重合体、中間層重合体および外層重合体を含む少なくとも4層構造を有する重合体粒子を含有する水性分散液に、塩基としてアルカリ金属の水酸化物を添加して水性分散液のpHを7以上とする請求の範囲第5項ないし第13項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

15. 工程(5)における塩基処理の後、核重合体、芯重合体、中間層重合体および外層重合体の合成に使用した単量体合計100重量部に対して、0.01～40重量部の酸性基含有単量体を加えてpHを7未満にする請求の範囲第5項ないし第14項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

16. 工程(6)において、外層重合体まで形成した重合体粒子と最外層重合体との重量比(外層重合体までの重合体/最外層重合体)が100/10~50/100となるように最外層形成用単量体の量を選定する請求の範囲第5項ないし第15項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

17. (1)、(2)、(3)および(4)の各工程で使用される酸性基含有単量体がモノカルボン酸、またはジカルボン酸のモノエステルである請求の範囲第5項ないし第16項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

18. (4)および(5)の各工程で使用される芳香族ビニル単量体がスチレンである請求の範囲第5項ないし第17項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

19. 最終の乾燥工程(7)において、重合体分散液をスプレー乾燥する請求の範囲第5項ないし第18項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子の製造方法。

20. 乾燥時に請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子を形成し得る重合体粒子の水性分散液。

21. 下記(1)~(6)の工程を含むことを特徴とする、請求の範囲第20項記載のお椀型重合体粒子を形成し得る重合体粒子の水性分散液の製造方法:

(1) 酸性基含有単量体30~65重量%およびこれと共重合可能な単量体70~35重量%との単量体混合物を共重合することによって核重合体粒子を調製し、

(2) 上記該重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体10~35重量%およびこれと共重合可能な単量体90~65重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記核重合体粒子を包囲する芯重合体を形成し(但し、ここで芯重合体粒子中における酸性基含有単量体の含有比率は、核重合体中における酸性基含有単量体の含有比率と等しいか、または、より小さい)、

(3) 上記核/芯重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体1~12重量%およびこれと共重合可能な単量体99~88重量%との単量体混合物を共重合

することによって、実質的に上記芯重合体粒子を包囲する少なくとも1層の中間層重合体を形成し、

(4) 上記芯重合体粒子を包囲する中間層重合体が形成された重合体粒子の存在下に、芳香族ビニル単量体を単独で、または酸性基含有単量体0.5重量%以下およびこれと共重合可能な芳香族ビニル単量体99.5重量%以上とからなる単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記中間層重合体を包囲する外層重合体を形成し、

(5) 得られた少なくとも4層構造を有する重合体粒子を含有する水性分散液に塩基を添加して該分散液のpHを7以上とし、次いで

(6) 該水性分散液に芳香族ビニル単量体を単独で、または芳香族ビニル単量体90重量%以上およびこれと共重合可能な単量体10重量%以下とからなる単量体混合物を添加して、前記少なくとも4層構造を有する重合体粒子の存在下に、重合することによって外層重合体の周囲に最外層重合体を形成する。

22. 支持体上に感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該支持体と該記録層との間に、断熱性を有する重合体粒子を含有する中間層が設けられており、該重合体粒子は請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のお椀型重合体粒子であることを特徴とする感熱記録材料。

1/1

FIG. 1

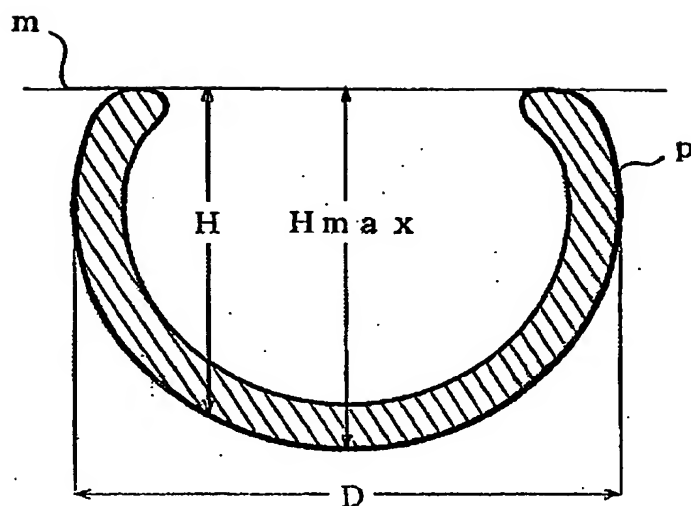
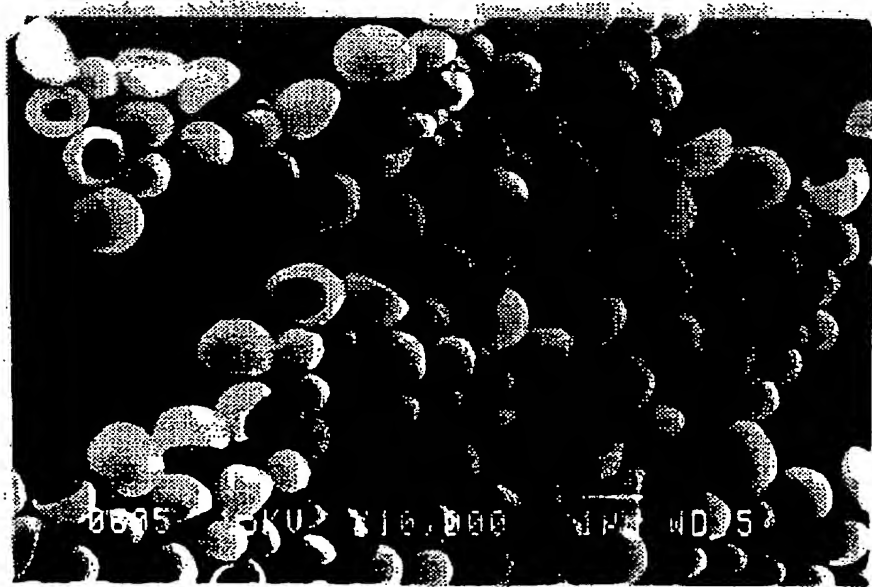


FIG. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00526

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> C08F291/00, 6/00, 2/22, B41M5/26, C08J3/03, 3/12, C09D151/00, D21H19/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> C08F251/00-292/00, 2/22, 2/44, B41M5/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-222108, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), August 31, 1993 (31. 08. 93) & EP, 467646, A2	1-22
A	JP, 2-14222, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), January 18, 1990 (18. 01. 90) & EP, 349319, B1	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
April 15, 1998 (15. 04. 98)Date of mailing of the international search report  
April 28, 1998 (28. 04. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08F291/00, 6/00, 2/22, B41M5/26, C08J3/03, 3/12, C09D151/00, D21H19/42

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08F251/00-292/00, 2/22, 2/44, B41M5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-222108, A (三井東圧化学株式会社) 31. 8 月. 1993 (31. 08. 93) & EP, 467646, A2	1-22
A	JP, 2-14222, A (三井東圧化学株式会社) 18. 1 月. 1990 (18. 01. 90) & EP, 349319, B1	1-22

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 04. 98

国際調査報告の発送日

28.04.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

4 J

7537

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3458